

Family list

9 family members for:

WO0179581

Derived from 7 applications.

- 1 **Method for forming thin-film layer for device and organic electroluminescence device**
Publication info: CN1366561T T - 2002-08-28
- 2 **METHOD FOR FORMING THIN-FILM LAYER FOR DEVICE AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE DEVICE**
Publication info: EP1197576 A1 - 2002-04-17
- 3 **METHOD FOR DEPOSITING THIN FILM LAYER FOR ELEMENT AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE ELEMENT**
Publication info: JP2001279429 A - 2001-10-10
- 4 **Method for forming thin-film layer for device and organic electroluminescence device**
Publication info: TW580844 B - 2004-03-21
- 5 **Method for forming thin-film layer for device and organic electroluminescence device**
Publication info: US6649210 B2 - 2003-11-18
US2002192499 A1 - 2002-12-19
- 6 **Method for depositing thin film for element, and organic electroluminescence element**
Publication info: US2004096694 A1 - 2004-05-20
- 7 **METHOD FOR FORMING THIN-FILM LAYER FOR DEVICE AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE DEVICE**
Publication info: WO0179581 A1 - 2001-10-25
WO0179581 A8 - 2002-02-14

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

17699810

Basic Patent (No,Kind,Date): JP 2001279429 A2 20011010 <No. of Patents:
009>

**METHOD FOR DEPOSITING THIN FILM LAYER FOR ELEMENT AND ORGANIC
ELECTROLUMINESCENCE ELEMENT** (English)

Patent Assignee: IDEMITSU KOSAN CO

Author (Inventor): SHOJI HIROSHI; NAGASAKI YOSHIKAZU

IPC: *C23C-014/24; H01L-033/00; H05B-033/10; H05B-033/14

Language of Document: Japanese

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applic No	Kind	Date
CN 1366561	T	20020828	CN 2001800781	A	20010327
EP 1197576	A1	20020417	EP 2001915818	A	20010327
JP 2001279429	A2	20011010	JP 200094449	A	20000330 (BASIC)
US 20020192499	AA	20021219	US 959655	A	20011102
US 20040096694	AA	20040520	US 608138	A	20030630
US 6649210	BB	20031118	US 959655	A	20011102
WO 200179581	A1	20011025	WO 2001JP2455	A	20010327
WO 200179581	C1	20020214	WO 2001JP2455	A	20010327
TW 580844	B	20040321	TW 90107373	A	20010328

Priority Data (No,Kind,Date):

JP 200094449 A 20000330
WO 2001JP2455 W 20010327
JP 20009449 U 20000330
US 608138 A 20030630
US 959655 A3 20011102

METHOD FOR FORMING THIN-FILM LAYER FOR DEVICE AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE DEVICE

Patent number: WO0179581

Publication date: 2001-10-25

Inventor: NAGASAKI YOSHIKAZU (JP); TOKAILIN HIROSHI (JP)

Applicant: IDEMITSU KOSAN CO (JP); NAGASAKI YOSHIKAZU (JP); TOKAILIN HIROSHI (JP)

Classification:

- International: C23C14/24; C23C14/12; H05B33/10; H05B33/14; C09K11/06

- European: H01L51/30H; H01L51/40B4D; C23C14/24; H01L51/40B4

Application number: WO2001JP02455 20010327

Priority number(s): JP20000094449 20000330

Also published as:

- WO0179581 (A1)
- US6649210 (B2)
- US2002192499 (A)

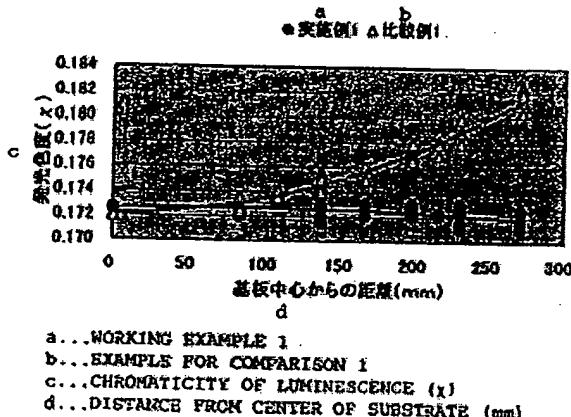
Cited documents:

- US6142097
- JP11200022
- JP11106901
- JP10330917
- JP6093426

[more >>](#)

Abstract of WO0179581

A method for forming one or more thin films on a substrate by vacuum-evaporating two or more materials, wherein the relationship between the position on the substrate and the film thicknesses with respect to material i is approximated by the following formula (1): $D_i/D_0i \alpha (\frac{L_0}{L_i})^3 \cos<\theta_i>$ where L_0 is the vertical distance from the evaporation source to the surface of the substrate, D_0i is the film thickness of the material i at the intersection of a perpendicular from the evaporation source to the surface and the surface of the substrate, and D_i is the film thickness of the material i at the point where the angle of radiation from the perpendicular from the evaporation source to the surface of the substrate is θ_i and the distance from the evaporation source is L_i . The n_i of each material of the above relationship is so controlled as to lie in the range of $k \pm 0.5$ (where k is a constant from 2 to 5), and therefore a homogeneous thin-film can be formed even on a large-screen substrate.



Data supplied from the [espacenet](http://espacenet.com) database - Worldwide

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19)世界知的所有権機関
国際事務局



(43)国際公開日
2001年10月25日 (25.10.2001)

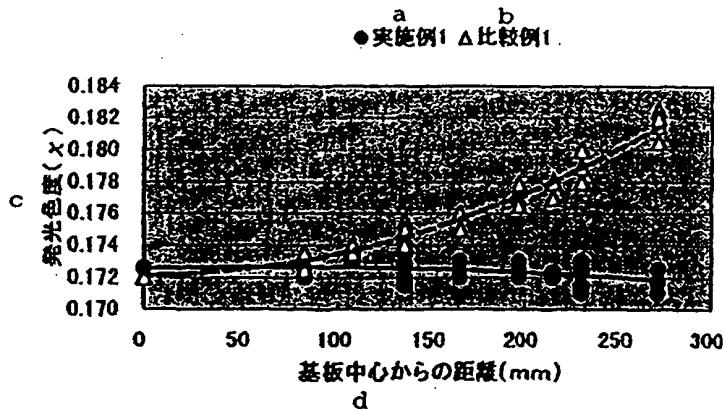
PCT

(10)国際公開番号
WO 01/79581 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C23C 14/24,
14/12, H05B 33/10, 33/14, C09K 11/06
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/02455
- (22) 国際出願日: 2001年3月27日 (27.03.2001)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2000-94449 2000年3月30日 (30.03.2000) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 出光興産
株式会社 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒
100-8321 東京都千代田区丸の内三丁目1番号 Tokyo
(JP).
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 東海林弘
- (TOKAILIN, Hiroshi) [JP/JP]. 長崎義和 (NAGASAKI,
Yoshikazu) [JP/JP]; 〒 299-0293 千葉県袖ヶ浦市上泉
1280番地 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 渡辺喜平 (WATANABE, Kibei); 〒 101-0041 東
京都千代田区神田須田町一丁目32番 第一NSビル5階
Tokyo (JP).
- (81) 指定国(国内): CN, IN, KR, US.
- (84) 指定国(広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE,
DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- 添付公開書類:
— 國際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイドノート」を参照。

(54) Title: METHOD FOR FORMING THIN-FILM LAYER FOR DEVICE AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE DEVICE

(54) 発明の名称: 素子用薄膜層の成膜方法及び有機エレクトロルミネッセンス素子



- a...WORKING EXAMPLE 1
b...EXAMPLE FOR COMPARISON 1
c...CHROMATICITY OF LUMINESCENCE (x)
d...DISTANCE FROM CENTER OF SUBSTRATE (mm)

A1
WO 01/79581

(57) Abstract: A method for forming one or more thin films on a substrate by vacuum-evaporating two or more materials, wherein the relationship between the position on the substrate and the film thicknesses with respect to material i is approximated by the following formula (1): $D_i/D_{oi} \propto (L_o/L_i)^2 \cos^2 \theta_i$... (where L_o is the vertical distance from the evaporation source to the surface of the substrate, D_{oi} is the film thickness of the material i at the intersection of a perpendicular from the evaporation source to the surface and the surface of the substrate, and D_i is the film thickness of the material i at the point where the angle of radiation from the perpendicular from the evaporation source to the surface of the substrate is θ_i , and the distance from the evaporation source is L_i). The ni of each material of the above relationship is so controlled as to lie in the range of $k \pm 0.5$ (where k is a constant from 2 to 5), and therefore a homogeneous device thin-film can be formed even on a large-screen substrate.

(続葉有)



(57) 要約:

本発明は、二以上の蒸着材料を真空蒸着法で蒸着させ、蒸着基板上に一又は二以上の薄膜を形成する成膜方法において、蒸着材料 i について蒸着基板上の蒸着位置と蒸着膜厚との関係を下記の式（1）

$$D_i / D_{oi} \propto (L_o / L_i)^3 \cos^n \theta_i \quad \dots \quad (1)$$

（但し、 L_o は蒸着源から蒸着基板面への垂直距離、 D_{oi} は蒸着源から蒸着基板面への垂線と蒸着基板面との交点における蒸着材料 i の蒸着膜厚、 D_i は蒸着源から蒸着基板面に下した垂線からの放射角が θ_i で、蒸着源からの距離が L_i である位置における蒸着材料 i の蒸着膜厚である。）で近似したときの各蒸着材料の n_i 値が、全て $k \pm 0.5$ （但し、 k は 2 ~ 5 の定数）の範囲内になるように制御して蒸着する素子用薄膜層の成膜方法である。

このように構成すると、大画面の基板であっても均質な素子用薄膜層を形成する成膜方法を提供することができる。

明細書

素子用薄膜層の成膜方法及び有機エレクトロルミネッセンス素子

技術分野

本発明は、素子用薄膜層の成膜方法及び有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、有機EL素子という。）に関し、詳しくは、二以上の蒸着材料を真空蒸着法で蒸着させて、蒸着基板上に一又は二以上の均質性にすぐれた薄膜を形成する素子用薄膜層の成膜方法およびこの成膜方法を用いて製造された有機EL素子に関する。

背景技術

最近、ディスプレー用などに有機EL素子が注目され、研究が行われている。有機EL素子は、一般に透明電極（陽極）、有機物からなる発光層及び対向電極（陰極）を基本とし、さらに発光特性を向上するために電子注入層や正孔注入層などをも有するものが多く、これらを基板上に積層した構造を有する。これは、陰極から発光層へ注入された電子と、陽極から発光層に注入された正孔とが、発光層内で再結合することによって発光が生ずる原理である。

このような有機EL素子のように薄膜層を積層した構造の素子では、真空蒸着法により各層の成膜が行われる場合が多い。

ところが、この真空蒸着法により大画面の基板に薄膜層を積層しようとする均一な膜を形成できないという問題がある。そのために、大面積基板内に多くの基板を配置する、いわゆる多面取りができず、量産性を妨げ、また大型デバイスを製造すると発光面内の発光バラツキが生じて不良品となる。

このような問題に対して、特開平10-335062号公報では、蒸着する材料の蒸着基板上の蒸着位置と蒸気密度との関係を $\cos^n\theta$ の関数で表し、そのn値を3~6とし、かつ蒸発源を蒸着基板の中心から、離れた位置に設定して蒸着する方法を提案している。しかし、この方法によっても、大画面の基板に均質な薄膜を形成することは困難であり、発光性能のバラツキを依然として解消できない。したがって、大画面の基板に薄膜層を積層した構造の有機EL素子などで、

素子内の各位置における発光性能の均質性を確保するという観点では、以下の点が解決できない問題である。

(1) 薄膜を多層積層した場合、蒸着板上の各位置における各膜の膜厚の変化が大きく、有機EL素子の場合、素子面内で発光性能のバラツキが生ずる。

(2) 有機EL素子などで、蒸着源として発光層のホスト材とドーパント材とを共蒸着した場合、素子面内でドーパント濃度が一定でなく発光性能のバラツキが生ずる。

本発明は、上記観点からなされたものであり、大画面の蒸着基板であっても均質な素子用薄膜層を真空蒸着法で形成する方法であって、多層積層した場合、各膜とも蒸着板上の各位置における膜厚の変化が小さく、また、複数の蒸着源を共蒸着した場合、それらの蒸着板上の各位置における各蒸着材料の濃度変化が小さい素子用薄膜層の成膜方法を提供することを目的とする。

また、本発明は、そのような素子用薄膜層の成膜方法を用いて製造される、素子内の各位置における発光性能のバラツキが小さい有機EL素子を提供することを目的とする。

発明の開示

本発明者らは、上記目的を達成するために銳意研究を重ねた結果、複数の蒸着材料を真空蒸着法で成膜する場合、成膜される蒸着材料 i の蒸着基板上の位置と蒸着膜厚の関係を $\cos^n \theta$ の関数で表し、その全ての蒸着材料の n_i 値を特定の範囲に制御して成膜すると、膜厚の均一性を極度に高められること等を見出し、かかる知見に基いて本発明を完成したものである。したがって、本発明の要旨は、以下の通りである。

(1) 二以上の蒸着材料を真空蒸着法で蒸着させ、蒸着基板上に一又は二以上の薄膜を形成する成膜方法において、蒸着材料 i について蒸着基板上の蒸着位置と蒸着膜厚との関係を下記の式(1)

$$D_i / D_{oi} \propto (L_0 / L_i)^3 \cos^n \theta_i \quad \dots \quad (1)$$

(但し、 L_0 は蒸着源から蒸着基板面への垂直距離、 D_{oi} は蒸着源から蒸着基板面への垂線と蒸着基板面との交点における蒸着材料 i の蒸着膜厚、 D_i は蒸着源から蒸着基板面に下した垂線からの放射角が θ_i で、蒸着源からの距離が L_i である

位置における蒸着材料 i の蒸着膜厚である。) で近似したときの各蒸着材料の n_i 値が、全て $k \pm 0.5$ (但し、k は 2 ~ 5 の定数) の範囲内になるように制御して蒸着する素子用薄膜層の成膜方法。

- (2) 定数 k が 2 ~ 3 である前記 (1) に記載の素子用薄膜層の成膜方法。
- (3) 定数 k が 2 である前記 (1) に記載の素子用薄膜層の成膜方法。
- (4) n_i 値の制御方法が、(a) 蒸着源を保持するつぼの形状を調整する方法、および (b) 蒸着速度を調整する方法のうちの一以上である前記 (1) ~ (3) のいずれかに記載の素子用薄膜層の成膜方法。
- (5) 二以上の蒸着材料を順次蒸着させ、素子用薄膜層の積層体を形成する前記 (1) ~ (4) のいずれかに記載の素子用薄膜層の成膜方法。
- (6) 二以上の蒸着材料を同時に共蒸着させ、一の共蒸着膜を形成する前記 (1) ~ (4) のいずれかに記載の素子用薄膜層の成膜方法。
- (7) 蒸着を偏心回転蒸着法で行う前記 (1) ~ (6) のいずれかに記載の素子用薄膜層の成膜方法。
- (8) 前記 (1) ~ (7) のいずれかに記載の素子用薄膜層の成膜方法において、前記蒸着材料として有機エレクトロルミネッセンス素子の各層を構成する有機物を用い、有機エレクトロルミネッセンス素子の有機層を形成する素子用薄膜層の成膜方法。
- (9) 前記 (6) に記載の素子用薄膜層の成膜方法において、蒸着材料が発光層のホスト材と発光層のドーパント材であり、これらを共蒸着させて有機エレクトロルミネッセンス素子の発光層を形成する素子用薄膜層の成膜方法。
- (10) 前記 (8) に記載の素子用薄膜層の成膜方法によって形成された有機層を備える有機エレクトロルミネッセンス素子。
- (11) 前記 (9) に記載の素子用薄膜層の成膜方法によって形成された発光層を備える有機エレクトロルミネッセンス素子。
- (12) 同一素子内における CIE 発光色度 X 座標のバラツキが、0.005 / 250 mm 以下であり、Y 座標のバラツキが 0.02 / 250 mm 以下である前記 (10) 又は (11) に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- (13) 同一素子内における電力変換効率のバラツキが、15% / 250 mm 以下である前記 (10) ~ (12) のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセ

ンス素子。

図面の簡単な説明

第1図は、本発明の一実施態様に関する、偏心回転蒸着方法による成膜方法の概念図である。

第2図は、本発明の実施例1及び比較例1の成膜方法による有機EL素子の発光色度（X軸）のバラツキを示す図である。

第3図は、本発明の実施例1及び比較例1の成膜方法による有機EL素子の発光色度（Y軸）のバラツキを示す図である。

第4図は、本発明の実施例1及び比較例1の成膜方法による有機EL素子の発電変換効率（効率）のバラツキを示す図である。

発明を実施するための最良の形態

以下に、本発明の実施の形態について説明する。

本発明は、二以上の蒸着材料を真空蒸着法で蒸着させ、蒸着基板上に一又は二以上の薄膜を形成する成膜方法において、蒸着材料*i*について蒸着基板上の蒸着位置と蒸着膜厚との関係を下記の式（1）

$$D_i / D_{0i} \propto (L_0 / L_i)^3 \cos^n \theta_i \dots \quad (1)$$

（但し、 L_0 は蒸着源から蒸着基板面への垂直距離、 D_{0i} は蒸着源から蒸着基板面への垂線と蒸着基板面との交点における蒸着材料*i*の蒸着膜厚、 D_i は蒸着源から蒸着基板面に下した垂線からの放射角が θ_i で、蒸着源からの距離が L_i である位置における蒸着材料*i*の蒸着膜厚である。）で近似したときの各蒸着材料の*n*_i値が、全て $k \pm 0.5$ （但し、 k は2～5の定数）の範囲内になるように制御して蒸着する素子用薄膜層の成膜方法である。

真空蒸着法においては、蒸着源が点蒸着源であると仮定して、式（1）の余弦則が成り立つ。この式中の各記号は上記の通りである。この中で、*n*_i値は、蒸着源からの蒸気粒子の広がりを表す正の数値であって、本来、蒸着材料によって異なり固有の値を示す。例えば、Al等の金属は*n*_i値が大きく、一般的に6～10またはそれ以上の値となる。これに対し、有機物材料は金属に比べると*n*_i値が小さい。この*n*_i値が大きいと蒸気粒子の広がりが小さく局所的な分布をす

る傾向があり、 n_i 値が小さいと、拡散的（広がった）分布をする傾向がある。

したがって、通常単一材料の成膜をする場合、その n_i 値は 2~6 程度、好ましくは 2~4 の値にすることが好ましい。本発明においては、この n_i 値を制御して、複数の蒸着材料の n_i 値を、 $k \pm 0.5$ (k は、2~5 の定数) の範囲にして調整して真空蒸着する方法である。この定数 k は、膜の均一性をさらに高め、かつ蒸着材料の拡散による損失を抑制できる点で 2~3 がより好ましく、2 程度である場合が特に好ましい。また、この値が 2 程度であれば、後述する偏心回転蒸着法によらなくても均一性の高い膜の成形が可能である。

本発明において、上記の n_i 値を制御する方法としては、例えば、以下の (a) と (b) の方法が例示できる。

(a) るつぼの形状を調節する方法

蒸着材料を収納する器具であるるつぼの形状を調節するものである。これを調節する要素として、例えば、るつぼの開口部径 (d)、開口部の厚さ (t) 及び深さ (h) などがあり、これらを調整することによって、 n_i 値を制御する方法である。例えば d/t を大きくすると n_i 値が小さくなり、また、るつぼの深さ h を浅くすると n_i 値が小さくなる。つまり、 d/t 及び h を変化させると、 n_i 値を所望の値に調整できる。

なお、るつぼは、通常石英、グラファイト、グラシーカーボン、BN (窒化硼素)、アルミナなどで概略円筒状に形成されたものが使用される。

(b) 蒸着速度を変化させる方法

蒸着速度を増減することによって n_i 値を調整する方法であり、蒸着速度を速くすると、 n_i 値は小さくなり、蒸着粒子はより分散的な広がりを持った挙動となる。この蒸着速度はるつぼ温度によって変化するから、通常るつぼ温度を上下することによって n_i 値を調整することになる。

このような n_i 値の制御方法は (a) と (b) の方法をいずれか一の方法を用いてもよいが、二以上の方法を組合せて用いてもよい。

したがって、蒸着材料固有の n_i 値と、上記 n_i 値の調整方法の一以上的方法を組合せて、各蒸着材料の成膜時における n_i 値を一定の範囲 ($k \pm 0.5$) に制御すれば本発明の目的は達せられる。つまり、このように、複数の蒸着材料を n_i 値を概略同一に制御して順次蒸着することによって、複数の薄膜を形成し

た場合は、各膜とも蒸着基板上の各位置における膜厚が均一であり、また、複数の蒸着材料を同時に共蒸着させ、一の共蒸着膜を形成した場合は蒸着基板全面に亘って各蒸着材料の濃度変化が小さい薄膜層が形成できる。

なお、複数の蒸着材料を同時に蒸着して共蒸着膜を成膜し、しかも各蒸着材料の濃度を調整することが必要になるが、その方法としては、蒸着源と蒸着基板の間の蒸着源寄りに、所謂チョッパー機構を設けることによって行うのが好ましい。つまり、上記(a)や(b)の方法で n_i 値を調整し、それを維持しつつ、蒸着基板へ到達する蒸気の量を少なくして調節することによって行えばよい。チョッパー機構の具体例は、例えば、円筒上部が円弧形の開口部を有し、回転しながら一定時間間隔で開閉する機構のものなどが挙げられる。

本発明の素子用薄膜層の成膜方法は、上記の条件を満たす限り、いかなる方法であってもよい。例えば、蒸着基板を回転させずに固定し、その中央下方に蒸着源を配置して蒸着する方法であってもよい(非回転蒸着法)。また、前記蒸着基板を回転させる方法であってもよい。さらにまた、蒸着基板を回転させ、しかも、蒸着源を蒸着基板回転中心から離れた位置に置く、いわゆる偏心回転蒸着法であってもよい。この偏心回転蒸着法は、特に蒸着基板面積が大きい場合に有効な方法である。この偏心回転蒸着法の具体的な方法としては、例えば、第1図で概念的に表すことができる。図中、1は蒸着基板、2は蒸着源台、3は蒸着基板回転軸、4は蒸着源であって、蒸着基板1を蒸着基板回転軸3を中心に回転させると共に、蒸着源4が蒸着基板回転軸(中心)から離れて配置する。この方法では、通常蒸着基板サイズが長辺で20~80cm、蒸着源台と蒸着基板の距離hを20~100cm、蒸着源偏心距離aは、10~40cmとして成膜する。また、回転速度は、通常2~10rpmである。

次に、上記の素子用薄膜層の成膜方法は、例えば、太陽電池、電子写真感光体、有機物を構成要素とする機能素子などに利用でき、特に有機EL素子の製造に有効な方法であるが、以後、有機EL素子の製造における薄膜層の成膜方法について説明する。すなわち、本発明は、上記の素子用薄膜層の成膜方法において、前記蒸着材料として有機EL素子の各層を構成する有機物を用い、有機EL素子の有機層を形成する素子用薄膜層の成膜方法である。

この方法により、複数の膜について各膜とも素子内の各位置における膜厚の変

化が小さい有機EL素子の有機層が得られる。その結果、大面積の素子であっても有機EL素子の素子内の各位置における発光性能のバラツキがなく均一な発光性能を示すことができる。

また、本発明は、上記の素子用薄膜層の成膜方法において、蒸着材料が発光層のホスト材と発光層のドーパント材であり、これらを共蒸着させて有機EL素子の発光層を形成する素子用薄膜層の成膜方法である。なお、この成膜において、ドーパント濃度は、前述のチョッパー機構を設けて調整すればよい。

このような成膜方法によって、発光層の膜厚が均一にできるとともに、発光層内のドーパント濃度を均一にできる効果がある。したがって、大面積の素子であっても有機EL素子の発光性能はバラツキがなく、より均一な発光性能を示すことができる。

ここで、有機EL有機EL素子の発光層を含む有機層について具体的に説明する。

本発明に用いられる有機EL素子は、通常透明電極からなる陽極のうえに有機層として、再結合領域および発光領域を少なくとも有するものが用いられる。この再結合領域および発光領域は、通常発光層に存在するため、本発明においては、有機層として発光層のみを用いてもよいが、必要に応じ、発光層以外に、たとえば正孔注入層、電子注入層、有機半導体層なども用いることができる。これら有機層の上に陰極が形成されている。

本発明に用いられる有機EL素子の代表的な構成例を示す。もちろん、これに限定されるものではない。

- (1) 透明電極（陽極）／発光層／電極（陰極）
- (2) 透明電極（陽極）／正孔注入層／発光層／電極（陰極）
- (3) 透明電極（陽極）／発光層／電子注入層／電極（陰極）
- (4) 透明電極（陽極）／正孔注入層／発光層／電子注入層／電極（陰極）
- (5) 陽極／有機半導体層／発光層／陰極
- (6) 陽極／有機半導体層／電子障壁層／発光層／陰極
- (7) 陽極／正孔注入層／発光層／付着改善層／陰極

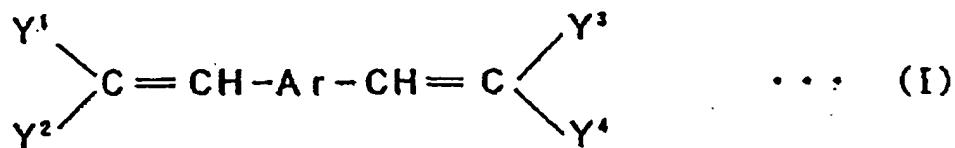
などの構造を挙げることができる。これらの中で、通常(4)の構成が好ましく用いられる。これら以外としては陰極側から発光を取出す、すなわち陰極が透明電極で形成される場合がある。あるいは陽、陰極双方から発光を取出すことなど

も可能である。

[有機EL素子の有機層の蒸着材料]

①発光層の蒸着材料

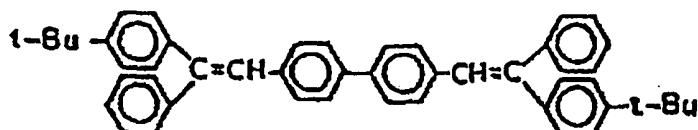
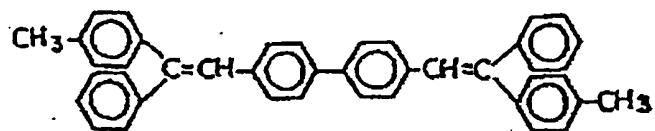
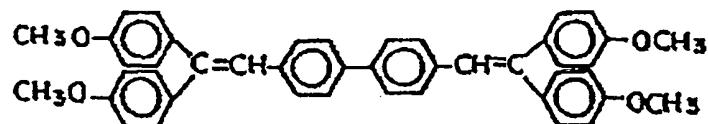
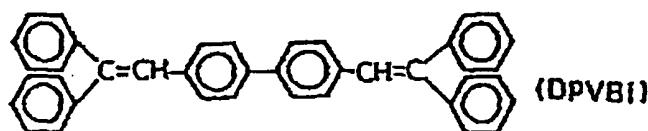
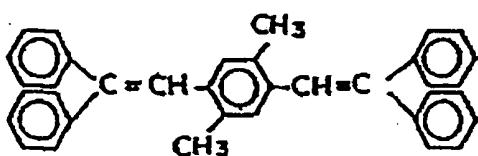
有機EL素子の発光層を構成する蒸着材料（ホスト材料）としては、一般式(I)



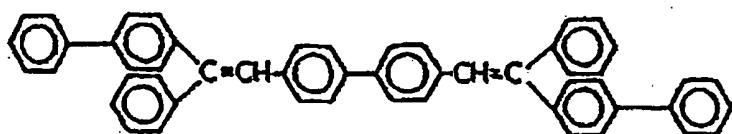
で表わされるジスチリルアリレーン系化合物が好ましく用いられる。この化合物は、特開平2-247278号公報に開示されている。

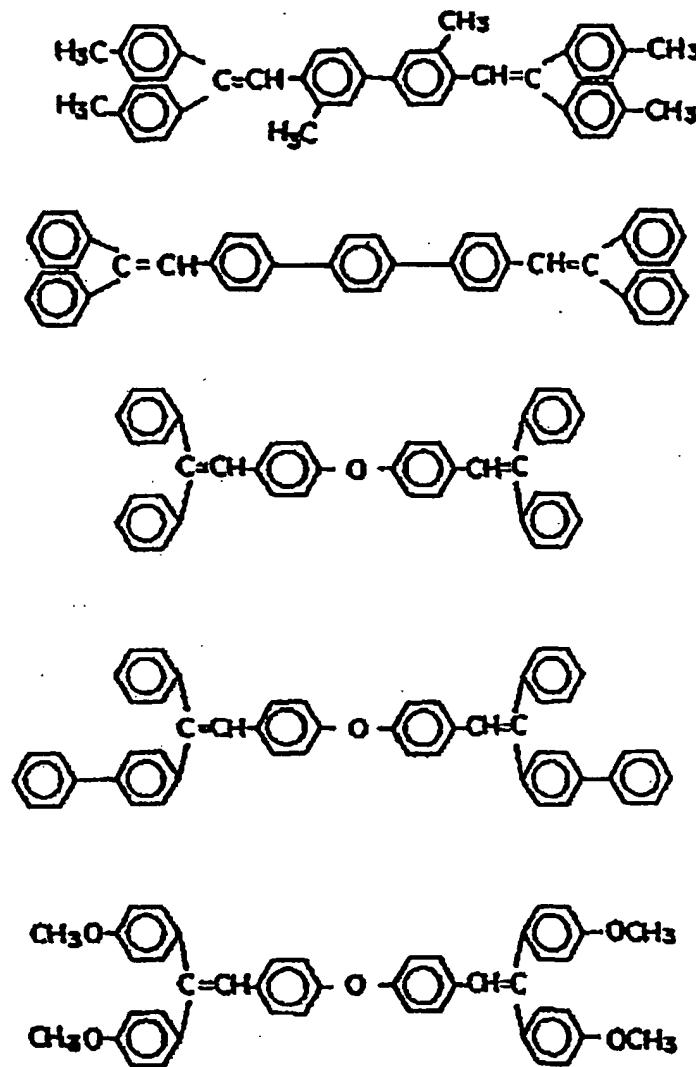
上記一般式において、Y¹～Y⁴はそれぞれ水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数7～8のアラルキル基、置換あるいは無置換の炭素数6～18のアリール基、置換あるいは無置換のシクロヘキシリ基、置換あるいは無置換の炭素数6～18のアリールオキシ基、炭素数1～6のアルコキシ基を示す。ここで置換基は、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数7～8のアラルキル基、炭素数6～18のアリールオキシ基、炭素数1～6のアシル基、炭素数1～6のアシルオキシ基、カルボキシリ基、スチリル基、炭素数6～20のアリールカルボニル基、炭素数6～20のアリールオキシカルボニル基、炭素数1～6のアルコキシカルボニル基、ビニル基、アニリノカルボニル基、カルバモイル基、フェニル基、ニトロ基、水酸基あるいはハロゲンを示す。これらの置換基は単一でも複数でもよい。また、Y¹～Y⁴は同一でも、また互いに異なってもよく、Y¹とY²およびY³とY⁴は互いに置換している基と結合して、置換あるいは無置換の飽和五員環または置換あるいは無置換の飽和六員環を形成してもよい。Arは置換あるいは無置換の炭素数6～40のアリレーン基を表わし、单一置換されていても、複数置換されていてもよく、また結合部分は、オルト、パラ、メタいずれでもよい。但し、Arが無置換フェニレン基の場合、Y¹～Y⁴はそれぞれ炭素数1～6のアルコキシ基、炭

素数7～8のアラルキル基、置換あるいは無置換のナフチル基、ビフェニル基、シクロヘキシリル基、アリールオキシ基より選ばれたものである。このようなジスチルアリーレン系化合物としては、たとえば、下記に示すものが挙げられる。



(t-Bu: t-ブチル基)





また、別の好ましい発光層を構成する蒸着材料（ホスト材料）として、8-ヒドロキシキノリン、またはその誘導体の金属錯体を挙げることができる。具体的には、オキシン（一般に8-キノリノールまたは8-ヒドロキシキノリン）のキレートを含む金属キレートオキサノイド化合物である。このような化合物は高水準の性能を示し、容易に薄膜形態に成形される。このオキサノイド化合物の例は、下記構造式を満たすものである。



(式中、 M^t は金属を表わし、 n は 1 ~ 3 の整数であり、 Z はそのそれぞれの位置が独立であって、少なくとも 2 以上の縮合芳香族環を完成させるために必要な原子を示す。)

ここで、 M^t で表わされる金属は、一価、二価または三価の金属とができるものであり、たとえばリチウム、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属、マグネシウムやカルシウムなどのアルカリ土類金属、あるいはホウ素またはアルミニウムなどの土類金属である。一般に、有用なキレート化合物であると知られている一価、二価、または三価の金属はいずれも使用することができる。

また、 Z は、少なくとも 2 以上の縮合芳香族環の一方がアゾールまたはアジンからなる複素環を形成させる原子を示す。ここで、もし必要であれば、上記縮合芳香族環に他の異なる環を付加することが可能である。また、機能上の改善がないまま嵩ばった分子を回避するため、 Z で示される原子の数は 18 以下に維持することが好ましい。さらに、具体的にキレート化オキサノイド化合物を例示すると、トリス(8-キノリノール)アルミニウム、ビス(8-キノリノール)マグネシウム、ビス(ベンゾー-8-キノリノール)亜鉛、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)アルミニウムオキシド、トリス(8-キノリノール)インジウム、トリス(5-メチル-8-キノリノール)アルミニウム、8-キノリノールリチウム、トリス(5-クロロ-8-キノリノール)ガリウム、ビス(5-クロロ-8-キノリノール)カルシウム、5, 7-ジクロル-8-キノリノールアルミニウム、トリス(5, 7-ジプロモ-8-ヒドロキシキノリノール)アルミニウムなどがある。

さらに、特開平5-198378号公報に記載されているフェノラート置換8-ヒドロキシキノリンの金属錯体は、青色発光材料として、好ましい物である。このフェノラート置換8-ヒドロキシキノリンの金属錯体の具体例としては、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(フェノラート)アルミニウム(II), ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(o-クレゾラート)アルミ

ニウム(III), ピス(2-メチル-8-キノリノラート)(m-クレゾート)アルミニウム(III), ピス(2-メチル-8-キノリノラート)(p-クレゾート)アルミニウム(III), ピス(2-メチル-8-キノリノラート)(o-フェニルフェノラート)アルミニウム(III), ピス(2-メチル-8-キノリノラート)(m-フェニルフェノラート)アルミニウム(II), ピス(2-メチル-8-キノリノラート)(p-フェニルフェノラート)アルミニウム(III), ピス(2-メチル-8-キノリノラート)(2, 3-ジメチルフェノラート)アルミニウム(III), ピス(2-メチル-8-キノリノラート)(2, 6-ジメチルフェノラート)アルミニウム(III), ピス(2-メチル-8-キノリノラート)(3, 4-ジメチルフェノラート)アルミニウム(III), ピス(2-メチル-8-キノリノラート)(3, 5-ジメチルフェノラート)アルミニウム(III), ピス(2-メチル-8-キノリノラート)(3, 5-ジ-*t*-ブチルフェノラート)アルミニウム(III), ピス(2-メチル-8-キノリノラート)(2, 6-ジフェニルフェノラート)アルミニウム(III), ピス(2-メチル-8-キノリノラート)(2, 4, 6-トリフェニルフェノラート)アルミニウム(III)などが挙げられる。これらの発光材料は、一種用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

以下、さらに具体的に説明する。例えば、二層からなる発光層を形成する場合、第一発光層としては、各種公知の発光材料が用いることができるが、好ましい第一発光層としては、上記オキサノイド化合物に緑色蛍光色素を0.2~3重量%微量添加したものを挙げることができる。ここで添加される緑色蛍光色素としては、クマリン系、キナクリドン系である。これらを添加することにより第一発光層を保有する素子は、5~20(1m/w)の高効率の緑色発光を実現することができる。一方、第一発光層から高効率にて黄色または橙色を取り出したい場合には、オキサノイド化合物にルブレンおよびその誘導体、ジシアノピラン誘導体、ペリレン誘導体を0.2~3重量%添加したものを用いる。これらの素子は3~10(1m/w)の高効率で発光出力をすることが可能である。また、緑色蛍光色素と赤色蛍光色素を同時に添加しても橙色が可能である。たとえば、好ましくはクマリンとジシアノピラン系色素、キナクリドンとペリレン色素、クマリンとペリレン色素を同時に用いてもよい。他の特に好ましい第一発光層はポリアリ-

レンビニレン誘導体である。これは緑色または橙色を高効率に出力することが可能である。また、第二発光層としては各種公知の青色発光材料が用いることができる。たとえばジスチリルアリーレーン誘導体、トリスチリルアリーレン誘導体、アリルオキシ化キノリラート金属錯体が高水準な青色発光材料である。また、ポリマーとしては、ポリパラフェニリン誘導体を挙げることができる。

この発光層の膜厚については、特に制限はないが、好ましくは1 nm～10 μm、特に好ましくは5 nm～0.5 μmの範囲がよい。

②正孔注入層の蒸着材料

正孔注入層は、必ずしも本発明に用いられる素子に必要なものではないが、発光性能の向上のために用いた方が好ましいものである。この正孔注入層は発光層への正孔注入を助ける層であって、正孔移動度が大きく、イオン化工エネルギーが、通常5.5 eV以下と小さい。このような正孔注入層としては、より低い電界で正孔を発光層に輸送する材料が好ましく、さらに正孔の移動度が、たとえば $10^4 \sim 10^6$ V/cmの電界印加時に、少なくとも 10^{-6} cm²/V・秒であればなお好ましい。このような有機EL素子の正孔注入層を構成する蒸着材料としては、前記の好ましい性質を有するものであれば特に制限はなく、従来、光導伝材料において、正孔の電荷輸送材として慣用されているものや、EL素子の正孔注入層に使用される公知のものの中から任意のものを選択して用いることができる。具体例としては、例えばトリアソール誘導体（米国特許3,112,197号明細書等参照）、オキサジアソール誘導体（米国特許3,189,447号明細書等参照）、イミダゾール誘導体（特公昭37-16096号公報等参照）、ポリアリールアルカン誘導体（米国特許3,615,402号明細書、同第3,820,989号明細書、同第3,542,544号明細書、特公昭45-555号公報、同51-10983号公報、特開昭51-93224号公報、同55-17105号公報、同56-4148号公報、同55-108667号公報、同55-156953号公報、同56-36656号公報等参照）、ピラゾリン誘導体およびピラゾロン誘導体（米国特許第3,180,729号明細書、同第4,278,746号明細書、特開昭55-88064号公報、同55-88065号公報、同49-105537号公報、同55-51086号公報、同56-8

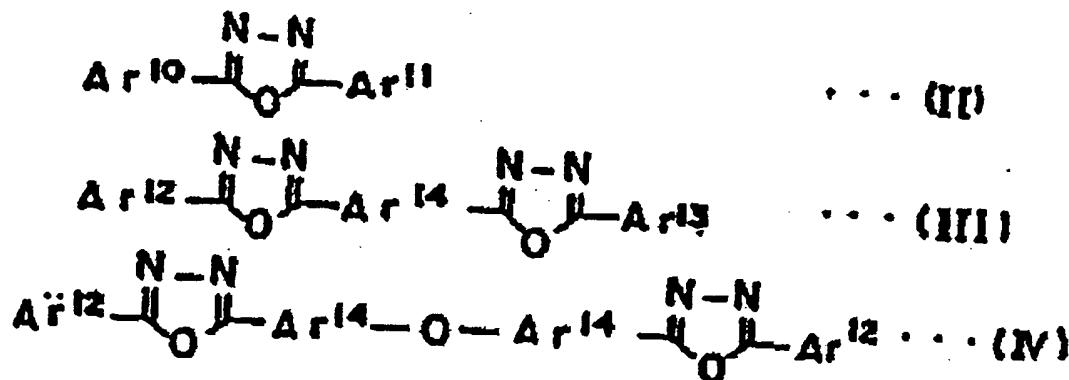
0051号公報、同56-88141号公報、同57-45545号公報、同54-112637号公報、同55-74546号公報等参照)、フェニレンジアミン誘導体(米国特許第3,615,404号明細書、特公昭51-10105号公報、同46-3712号公報、同47-25336号公報、特開昭54-53435号公報、同54-110536号公報、同54-119925号公報等参照)、アリールアミン誘導体(米国特許第3,567,450号明細書、同第3,180,703号明細書、同第3,240,597号明細書、同第3,658,520号明細書、同第4,232,103号明細書、同第4,175,961号明細書、同第4,012,376号明細書、特公昭49-35702号公報、同39-27577号公報、特開昭55-144250号公報、同56-119132号公報、同56-22437号公報、西独特許第1,110,518号明細書等参照)、アミノ置換カルコン誘導体(米国特許第3,526,501号明細書等参照)、オキサゾール誘導体(米国特許第3,257,203号明細書等に開示のもの)、フルオレノン誘導体(特開昭54-110837号公報等参照)、ヒドラゾン誘導体(米国特許第3,717,462号明細書、特開昭54-59143号公報、同55-52063号公報、同55-52064号公報、同55-46760号公報、同55-85495号公報、同57-11350号公報、同57-148749号公報、特開平2-311591号公報等参照)、スチリルアントラセン誘導体(特開昭56-46234号公報等参照)、スチルベン誘導体(特開昭61-210363号公報、同61-228451号公報、同61-14642号公報、同61-72255号公報、同62-47646号公報、同62-36674号公報、同62-10652号公報、同62-30255号公報、同60-93445号公報、同60-94462号公報、同60-174749号公報、同60-175052号公報等参照)、シラザン誘導体(米国特許第4,950,950号明細書)、ポリシラン系(特開平2-204996号公報)、アニリン系共重合体(特開平2-282263号公報)、特開平1-211399号公報に開示されている導電性高分子オリゴマー(特にチオフェンオリゴマー)等を挙げることができる。正孔注入層の材料としては上記のものを使用することができるが、ポルフィリン化合物(特開昭63-2956965号公報等に開示のもの)、芳香族第三級アミン化合物およびスチリルアミン

化合物（米国特許第4, 127, 412号明細書、特開昭53-27033号公報、同54-58445号公報、同54-149634号公報、同54-64299号公報、同55-79450号公報、同55-144250号公報、同56-119132号公報、同61-295558号公報、同61-98353号公報、同63-295695号公報等参照）、特に芳香族第三級アミン化合物を用いることが好ましい。上記ポルフィリン化合物の代表例としては、ポルフィン、1, 10, 15, 20-テトラフェニル-21H, 23H-ポルフィン銅(I)、1, 10, 15, 20-テトラフェニル-21H, 23H-ポルフィン亜鉛(II)、5, 10, 15, 20-テトラキス(ペンタフルオロフェニル)-21H, 23H-ポルフィン、シリコンフタロシアニンオキシド、アルミニウムフタロシアニンクロリド、フタロシアニン(無金属)、ジリチウムフタロシアニン、銅テトラメチルフタロシアニン、銅フタロシアニン、クロムフタロシアニン、亜鉛フタロシアニン、鉛フタロシアニン、チタニウムフタロシアニンオキシド、Mgフタロシアニン、銅オクタメチルフタロシアニン等を挙げることができる。また、前記芳香族第三級アミン化合物およびスチリルアミン化合物の代表例としては、N, N, N', N'-テトラフェニル-4, 4'-ジアミノフェニル、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス-(3-メチルフェニル)-[1, 1'-ビフェニル]-4, 4'-ジアミン(以下TPDと略記する)、2, 2-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)プロパン、1, 1-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)シクロヘキサン、N, N, N', N'-テトラ-p-トリル-4, 4'-ジアミノフェニル、1, 1-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)-4-フェニルシクロヘキサン、ビス(4-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル)フェニルメタン、ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)フェニルメタン、N, N'-ジフェニル-N, N'-ジ(4-メトキシフェニル)-4, 4'-ジアミノビフェニル、N, N, N', N'-テトラフェニル-4, 4'-ジアミノフェニルエーテル、4, 4'-ビス(ジフェニルアミノ)クオードリフェニル、N, N, N-トリ(p-トリル)アミン、4-(ジ-p-トリルアミノ)-4'-[4-(ジ-p-トリルアミノ)スチリル]スチルベン、4-N, N-ジフェニルアミノ-(2-ジフェニルビニル)ベンゼン、3-メトキシ-4'-N, N-ジフェニルアミノスチルベンゼン、N-フ

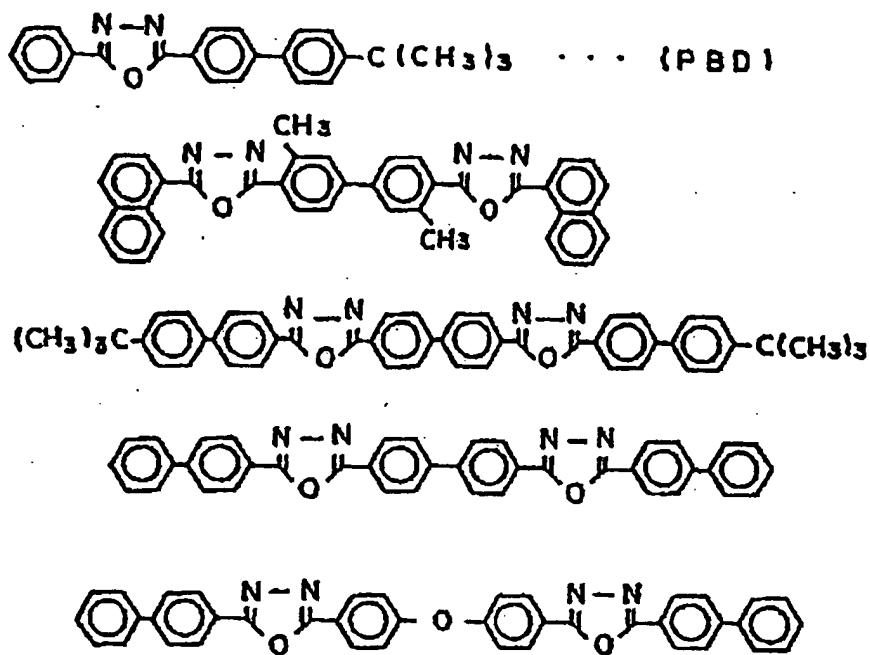
エニルカルバゾール、米国特許第5, 061, 569号に記載されている2個の縮合芳香族環を分子内に有する、例えば、4, 4' -ビス [N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ] ピフェニル(以下NPDと略記する)、また、特開平4-308688号公報で記載されているトリフェニルアミンユニットが3つスターバースト型に連結された4, 4', 4" -トリス [N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ] トリフェニルアミン(以下MTDATAと略記する)等を挙げることができる。また、発光層の材料として示した前述の芳香族ジメチリディン系化合物の他、p型-Si, p型SiC等の無機化合物も正孔注入層の材料として使用することができる。正孔注入層は、上述した化合物を、真空蒸着法で薄膜化することにより形成することができる。正孔注入層としての膜厚は、特に制限はないが、通常は5 nm~5 μmである。この正孔注入層は、上述した材料の一種または二種以上からなる一層で構成されていてもよいし、または、前記正孔注入層とは別種の化合物からなる正孔注入層を積層したものであってもよい。また、有機半導体層は、発光層への正孔注入または電子注入を助ける層であって、 10^{-10} S/cm以上の導電率を有するものが好適である。このような有機半導体層の材料としては、含チオフェンオリゴマーや含アリールアミンオリゴマーなどの導電性オリゴマー、含アリールアミンデンドリマーなどの導電性デンドリマーなどを用いることができる。

③電子注入層の蒸着材料

一方、電子注入層は、発光層への電子の注入を助ける層であって、電子移動度が大きい。また付着改善層は、この電子注入層の中で、特に陰極との付着が良い材料からなる層である。このような有機EL素子の電子注入層を構成する蒸着材料としては、たとえば8-ヒドロキシキノリンまたはその誘導体の金属錯体、あるいはオキサジアゾール誘導体が好ましく挙げられる。また、付着改善層に用いられる材料としては、特に8-ヒドロキシキノリンまたはその誘導体の金属錯体が好適である。上記8-ヒドロキシキノリンまたはその誘導体の金属錯体の具体例としては、オキシン(一般に8-キノリノールまたは8-ヒドロキシキノリン)のキレートを含む金属キレートオキサノイド化合物が挙げられる。一方、オキサジアゾール誘導体としては、一般式(I I), (I I I) および(I V)



(式中 $\text{Ar}^{10} \sim \text{Ar}^{13}$ はそれぞれ置換または無置換のアリール基を示し、 Ar^1 と Ar^{11} および Ar^{12} と Ar^{13} はそれそれぞれにおいて互いに同一であっても異なっていてもよく、 Ar^{14} 置換または無置換のアリレーン基を示す。) で表わされる電子伝達化合物が挙げられる。ここで、アリール基としてはフェニル基、ビフェニル基、アントラニル基、ペリレニル基、ビレニル基などが挙げられ、アリレーン基としてはフェニレン基、ナフチレン基、ビフェニレン基、アントラセニレン基、ペニレニレン基、ピレニレン基などが挙げられる。また、置換基としては炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、炭素数 1 ~ 10 のアルコキシ基またはシアノ基などが挙げられる。この電子伝達化合物は、薄膜形成性のものが好ましい。上記電子伝達化合物の具体例としては、



が挙げられる。

④その他の有機蒸着材料

有機層は、上記のような構成のものであるが、さらに電子障壁層、付着改善層などを有する場合もある。しかし、これらは発光の均一性に与える影響が比較的小ないので、その成膜方法は限定されるものでなく、本発明の方法であっても、それ以外の公知の方法であってもよい。

なお、電子障壁層の蒸着材料としては、前記したTPDやポリフェニル化合物などがあり、付着改善層の蒸着材料としては、電子注入材料として挙げたAlq (8-ヒドロキノリンの金属錯体) などが挙げられる。

[有機EL素子の有機層以外の蒸着材料]

これらの層の成膜には、本発明の素子用薄膜層の成膜方法を適用してもよいが、必ずしもこれによらず、それぞれの説明中に述べるように、別の成膜方法を用いてよい。

①透明電極（陽極）の蒸着材料

陽極としては、仕事関数の大きい(4 eV以上)ITOが挙げられる。陽極は、

スパッタリング法、イオンプレーティング法、電子ビーム蒸着法、CVD法、MOCVD法、プラズマCVD法等の方法などで薄膜を形成させることにより作製することができる。このように発光層からの発光を陽極から取り出す場合、陽極の発光に対する透過率が10%より大きくすることが好ましい。また、陽極のシート抵抗は、数百Ω/□以下が好ましい。陽極の膜厚は材料にもよるが、通常10nm~1μm、10~200nmの範囲が好ましい。なお、本発明においては、陽極として通常基板電極を用いている。

②電極（陰極）の蒸着材料

陰極としては、仕事関数の小さい（4eV以下）金属、合金、電気伝導性化合物およびこれらの混合物を電極物質とするものが用いられる。このような電極物質の蒸着源としては、具体例としては、ナトリウム、ナトリウムーカリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム・銀合金、アルミニウム／酸化アルミニウム（Al₂O₃）、アルミニウム・リチウム合金、インジウム、希土類金属などが挙げられる。この陰極は、これらの電極物質を蒸着やスパッタリングなど、透明電極の成膜方法と同様な方法で薄膜を形成させることにより、作製することができる。また、陰極としてのシート抵抗は数百Ω/□以下が好ましく、膜厚は通常10nm~1μm、50~200nmの範囲が好ましい。なお、本発明に用いられる有機EL素子においては、該陽極または陰極のいずれか一方が透明または半透明であることが、発光を透過するため、発光の取り出し効率がよいので好ましい。

[有機EL素子のその他の要素]

本発明で用いられる基板としては、透明性があり、多色発光装置を支えるに十分な剛直な材料が好ましい。本発明では、基板を配置することにより多色発光装置を補強して耐衝撃性等の機械的強度を高めている。

具体的な材料としては、例えば、ガラス板、セラミック板、プラスチック板（ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、塩化ビニル樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリイミド樹脂、ポリエステル樹脂等）等を挙げることができる。

本発明の素子用薄膜の成膜方法は上記の通りであるが、これら的方法で形成さ

れた発光層や有機層を備えた有機EL素子は、以下のような性能を有する。すなわち、有機層の各膜厚の均一性が高く、その結果、素子の発光性能の均一性が高いものとなる。

この発光性能の均一性能は、例えば、無発光点がないことを前提とし、蒸着基板の中心からの距離による発光色度のバラツキ（変化量）や、蒸着基板の中心からの距離による電力変換効率のバラツキ（変化量）などで確認することができる。本発明においては、蒸着基板の中心からの距離による発光色度のバラツキは、CIE発光色度X座標については $0.005/250\text{ mm}$ 以下、さらには $0.002/250\text{ mm}$ 以下、Y座標のバラツキについては $0.02/250\text{ mm}$ 以下、さらには $0.01/250\text{ mm}$ 以下のものが得られる。また、電力変換効率のバラツキについては、 $15\%/250\text{ mm}$ 以下のものが得られる。

従って、大画面の素子の場合、同一素子内での発光性能のバラツキが、CIE発光色度X座標については $0.005/250\text{ mm}$ 以下、Y座標のバラツキについては $0.02/250\text{ mm}$ 以下、電力変換効率のバラツキについては、 $15\%/250\text{ mm}$ 以下の素子を得ることができる。

実施例

次に、本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの例により何ら限定されるものではない。

実験例 1

(n i 値の測定例)

蒸着基板（サイズ $360 \times 465\text{ mm}$ ）と蒸着源台の垂直距離が 500 mm 、前記蒸着基板中心から蒸着源台に下ろした垂線との交点から 250 mm 離れた位置に蒸着源を設定した真空蒸着装置ものを用いた。蒸着源には、開口径 25 mm 、肉圧 1.6 mm 、深さ 70 mm のグラファイト製るつぼに、蒸着材料トリス（8-キノリノール）アルミニウム（以下、Alqと略す。）を 1.5 g を、るつぼの底部に均一に充填してした。るつぼ温度 283°C とし（基板中心位置での蒸着速度が 1.0 \AA/s となる）、蒸着基板中心が 2500 \AA の膜厚になるまで蒸着し、蒸着基板の領域内 50 点における膜厚を、触針式膜厚計Dektak FPD500にて測定した。この各膜厚を前記の式（I）に従うようフィッティ

ングを行い、 n_i 値を算出した。この成膜における n_i 値は 2.38 であった。

実験例 2～5

(蒸着速度と n_i 値の調整例)

実験例 1 と同様に、4, 4' - ピス [N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ] ピフェニル (実験例 2、以下 NPD と略す。)、4, 4', 4" - トリス [N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ] トリフェニルアミン (実験例 3、以下 MTDATA と略す。)、4, 4' - ピス [2-[4-(N, N-ジ-p-トリル) フェニル] ビニル] ピフェニル (実験例 4、以下 D T A V B i と略す。)、4, 4' - ピス (2, 2-ジフェニルビニル) ピフェニル (実験例 5、以下 D P V B i と略す。) をそれぞれ、基板中心の膜厚が 2500 Å となるまで、蒸着した。ここでは、るつぼ温度を各々 258, 260, 287, 230 °C に設定して いずれも蒸着速度を 1.0 Å/s に調整して蒸着を行なった。それぞれの n_i 値は以下の表 1 の通りであった。

表 1

実験例	蒸着温度 (°C)	n_i 値
2	258	3.40
3	260	3.52
4	287	2.44
5	230	2.35

実験例 6

(るつぼの形状による n_i 値の調整例)

蒸着基板 (サイズ 210 × 260 mm) と蒸着源台の垂直距離が 400 mm、前記蒸着基板中心から蒸着源台に下ろした垂線との交点から 100 mm 離れた位置に、深さが異なる下記るつぼ A 及び B を蒸着基板面への垂直線に対し 15 度傾けて設置した。るつぼには、蒸着材料として D T A V B i を、充填して下記条件で蒸着を行った。ついで、蒸着基板内の 9 点の膜厚を、触針式膜厚計 Dekta k FPD 500 により測定し、 n_i 値を算出した。

蒸着条件：

- ・蒸着るつぼの形状：A－石英製 内径 20 mm φ 深さ 75 mm
B－石英製 内径 20 mm φ 深さ 37.5 mm
- ・蒸着速度 : るつぼ A, B の温度を各 283 と 293 °C とし、いずれも蒸着基板中心で 0.15 Å/s となるようにした。
- ・n i 値 : るつぼ A 2.85
るつぼ B 5.85

実験例 7

(蒸着速度による n i 値の調整例)

DTAVBi を蒸着速度 0.05 Å/s で蒸着した以外は、実験例 1（実験例 4）と同様にして、蒸着を行い n i 値を測定した。このときの蒸着温度は 275 °C であり、n i 値は 6.28 であった。

[実施例 1]

(n i 値を制御した有機EL素子の成膜と得られた素子の発光性能評価 I : 偏心回転蒸着法)

(1) n i 値を制御した有機EL素子の成膜

蒸着基板と蒸着源台間の垂直距離が 500 mm、蒸着基板中心から蒸着源台に下ろした垂線との交点から 250 mm 離れた位置に蒸着源を設定した真空蒸着装置を用いて、蒸着基板の回転数は 4.8 rpm で偏心回転蒸着法によって以下の成膜を行った。るつぼは開口径 25 mm、肉厚 1.6 mm、深さ 70 mm のグラファイト製のものを用いた。表面に陽極である ITO を膜厚 120 nm に成膜されたガラス基板 (25 × 25 × 1.1 mm) を 390 × 490 mm の基板ホルダーに 25 枚 (5 枚 × 5 枚) セットし、そのホルダーを真空蒸着装置にローディングした。真空度が 2×10^{-4} Pa 以下となるまで真空排気を行った。前記るつぼに有機 EL 素子の有機層の蒸着材料 5 種と無機層である電極用蒸着材料 1 種とを同心円状に配置してある。そして、蒸着速度を変更しながら、各成膜の n i 値を制御して、下記の a から e の成膜を順次行った。ただし、a～d の有機物

蒸着材料の成膜前に有機物成膜バターニング用蒸着マスク（SUS製、板厚0.2 nm）を装着してa～d（成膜1～4）の成膜を行い、その後電極成膜バターニング用蒸着マスク（SUS製、板厚0.2 nm）を装着して、eの無機蒸着材料の成膜5を行い、1枚の基板毎に発光領域が4×8 mmの素子を作製した。

a. 成膜1

蒸着材料：第一正孔注入層用蒸着材料として4、4'、4''-トリス[N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ]トリフェニルアミン（以下、MTDATAと略す）

成膜1の蒸着条件：

- ・n i 値 (n 1 値) : 2. 0 5
- ・蒸着速度（蒸着基板中心で） : 2. 8 ~ 3. 0 Å/s
- ・膜厚 : 6 0 nm

b. 成膜2

蒸着材料：第二正孔注入層材料として4、4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル（以下、NPDと略す）

成膜2蒸着条件：

- ・n i 値 (n 2 値) : 2. 2 5
- ・膜厚 : 2 0 nm
- ・蒸着速度 : 2. 2 ~ 2. 4 Å/s

c. 成膜3

蒸着材料：発光層蒸着材料として、発光ドーパント材料4、4'-ビス[2-[4-(N,N-ジ-p-トリル)フェニル]ビニル]ビフェニル（以下、DTAVBiと略す）、及び発光ホスト材料4、4'-ビス(2,2-ジフェニルビニル)ビフェニル（以下、DPVBiと略す）

成膜3の蒸着条件：

- ・n i 値 (ホスト材, n 3H 値) : 2. 3 5
- ・n i 值 (ドーパント材, n 3D 値) : 2. 4 4
- ・蒸着速度（基板中心で） : 1. 0 Å/s
- ・チョッパー機構 : ドーパント材であるDTAVBiの蒸着るつぼ開口とシャッターの間に開

口面積が1/20になるようなチョッパーを設けた。

・蒸着方法

: 二つの蒸着材料を隣接する二つの蒸着源から同時に二元同時蒸着法（共蒸着）により行なった。

・膜厚

: 40 nm

d. 成膜4

蒸着材料：電子輸送材料トリス（8-キノリノール）アルミニウム（以下、Alqと略す）

成膜4蒸着条件：

・n i 値 (n 4 値) : 2.38

・蒸着速度（基板中心） : 1.0~1.1 Å/s

・膜厚 : 20 nm

e. 成膜5

蒸着材料：陰極材AlとLiからなるLi濃度10 at. %の合金材料

成膜5の蒸着条件：

・n i 値 (n 5 値) : 6.12

・蒸着速度 : 5~8 Å/s

・膜厚 : 150 nm,

・蒸着時真空度 : 1.0×10^{-4} Pa

(2) 有機EL素子の発光性能評価

上記の成膜方法によって得られた素子のうち、基板ホルダー中心部に配置した素子に直流6Vを印加すると、電流が 4.16 mA/cm^2 流れ、輝度378 nitsの青色の発光がみられた。このときの電力変換効率は4.751 m/Wであり、発光色度は(0.173, 0.258)であった。なお、輝度および発光色度の測定はトプコン社製BM-7に準拠して行なった。また $4 \times 8 \text{ mm}$ の発光領域において、無発光点は目視では観測されず、発光均一性も良好であった。

[比較例 1]

(n i 値を制御しない有機EL素子の成膜)

実施例 1 で、発光層の成膜におけるドーパント材の蒸着についてはチョッパー機構を用いずに、蒸着速度をるつぼ温度を下げるにより 0.05 \AA/s に調整した以外は実施例 1 と全く同様にして素子作製を行った。このドーパント材の n i 値 (n 3D 値) は、6.28 である。

[実施例 1 と比較例 1 の有機EL素子の発光性能の比較]

実施例 1 と比較例 1 で得られた有機EL素子について、蒸着基板の回転中心からの距離に対する発光色度 X 座標および Y 座標の変化を第 2 図および第 3 図に示した。実施例 1 の有機 EL 素子は、蒸着基板中心からの距離 250 mm に至るまで発光色が均一であり、X 座標および Y 座標の実質の変化は、各々およそ 0.001 と 0.01 である。また、第 4 図に示す、電力変換効率 (1 m/W) の蒸着基板中心からの距離に対する変化は、同様に基板中心からの距離 250 mm に至るまで発光効率の変化が 10% 以内であって、均一であることがわかる。

これに対し、比較例 1 の有機 EL 素子は、蒸着基板中心からの距離 250 mm に至るまでの発光色度 X 座標および Y 座標の変化は、0.008 と 0.033 である。例えば、基板中心と距離 23.0 mm における素子を実施例 1 と比較すると、比較例 1 の素子は発光色度が変化していて、発光色が緑色化している。

また、電力変換効率 (1 m/W) の蒸着基板中心からの距離に対する変化は、距離 250 mm で約 20% である。

[実施例 2]

(n i 値を制御した有機EL素子の成膜と得られた素子の発光性能評価 II : 非回転蒸着法)

下記する 6 つの蒸着源の直上に位置するように回転し、位置決め（固定）が可能な蒸着基板と蒸着源台間の垂直距離が 500 mm の真空蒸着装置を用いて、以下のような有機 EL 素子の成膜を行った。蒸着基板中心から蒸着源台に下ろした垂線との交点を中心とした蒸着源台上の同心円上に、実施例 1 で用いたるつばに実施例 1 と同じ 6 種の蒸着材料を入れた蒸着源を配置した。蒸着源台の前記蒸着

源が位置する点における垂線と蒸着基板との交点、及び蒸着基板上でその交点から 10 cm 中心寄りの位置に、それぞれ ITO を膜厚 120 nm 成膜したガラス基板 1 とガラス基板 2 をローディングした。真空度が 2×10^{-4} Pa 以下となるまで真空排気を行った後、成膜する蒸着材料 6 種の蒸着源を 1 つずつガラス基板 1 の垂直下に位置に固定して成膜を行った。各成膜における蒸着条件は、実施例 1 と同じである。したがって、成膜時において、蒸着基板上のガラス基板 1 は常に、各蒸着源の垂線上にあり、ガラス基板 2 はそれから 10 cm 中心寄りの位置にあって、蒸着源とガラス基板とが固定された状態で成膜が行われることになる。また、成膜 3 では、実施例 1 と同様にチョッパー機構を設けた。さらに実施例 1 と同様に、バターニング用マスクも装着した。

このようにして、発光領域が 4 × 8 mm の素子 1 (蒸着源の垂線上のもの) と素子 2 (素子 1 から 10 cm 中心寄りのもの) を得た。両者の有機物層の膜厚、膜厚の差及びその変化率を表 2 に、両者の発光効率、発光効率の差及びその変化率を表 3 に纏めた。

[比較例 2]

(n i 値を制御しない有機EL素子の成膜：非回転蒸着法)

実施例 2 の成膜 1 の蒸着条件を、下記のようにして行った以外は、実施例 2 と同様にして、真空蒸着法により、成膜 1 ~ 5 の有機 EL 素子の成膜を行った。但し成膜 1 でも蒸着材料は、実施例 2 と同じである。

成膜 1 の蒸着条件：

開口径 25 mm、肉厚 1.6 mm、深さ 70 mm のグラファイト製のるつぼの代わりに 開口径 1 mm、肉厚 0.5 mm、深さ 10 mm のモリブデン製ボードを用いた。

- ・ n i 値 (n 1 値) : 4.82
- ・ 蒸着速度 (蒸着基板中心で) : 0.8 ~ 1.2 Å/s
- ・ ポート温度 : 325°C
- ・ 膜厚 : 60 nm

このようにして、発光領域が 4 × 8 mm の素子 1 (蒸着源の垂線上のもの) と素子 2 (素子 1 から 10 cm 中心寄りのもの) を得た。両者の膜厚、膜厚の差

及びその変化率を表2に、両者の発光効率、発光効率の差及びその変化率を表3に纏めた。

表2

	実施例2	比較例2
素子1の有機層の膜厚: nm	139	140
素子2の有機層の膜厚: nm	133	125
膜厚の差: nm (膜厚の変化率)	6 (4.3%)	15 (10.7%)

表3

	実施例2	比較例2
素子1の発光効率: cd/A	9.8	9.7
素子2の発光効率: cd/A	9.7	6.8
発光効率の差: cd/A (発光効率の変化率)	0.1 (1.0%)	2.9 (29.9%)

[実施例2と比較例2の有機EL素子の発光性能などの比較]

表2と表3から、有機層の成膜時の*n i*値を制御した実施例2の非回転蒸着法で得られた有機EL素子は、10cm離れても、膜厚の変化率は5%以下であり、発光効率の変化は1%である。これに対して、成膜1の*n i*値を4.82とした比較例2の非回転蒸着法で得られた有機EL素子は、膜厚の変化率は10%以上であり、発光効率の変化はおよそ30%であった。したがって、*n i*値を制御して多層積層した場合、蒸着基板上の各位置における膜厚と発光効率のバラツキは小さく、均質な素子が得られる。

産業上の利用性

本発明の素子用薄膜層の成膜方法によれば、大画面の蒸着基板であっても均質な薄膜を形成でき、その均質性が高く、多層積層した場合に、各膜とも蒸着基板上の各位置における膜厚の変化が小さく、また、複数の蒸着源を共蒸着した場合、蒸着基板上の各位置における各蒸着材料の濃度変化が小さい膜が得られる。

また、そのような、素子用薄膜層の成膜方法を用いて製造される有機EL素子は、素子内の各位置における発光性能のバラツキが小さい均質な素子である。

請 求 の 範 囲

1. 二以上の蒸着材料を真空蒸着法で蒸着させ、蒸着基板上に一又は二以上の薄膜を形成する成膜方法において、蒸着材料 i について蒸着基板上の蒸着位置と蒸着膜厚との関係を下記の式（1）

$$D_i / D_{0i} \propto (L_0 / L_i)^{-3} \cos^{ni} \theta_i \dots \quad (1)$$

（但し、 L_0 は蒸着源から蒸着基板面への垂直距離、 D_{0i} は蒸着源から蒸着基板面への垂線と蒸着基板面との交点における蒸着材料 i の蒸着膜厚、 D_i は蒸着源から蒸着基板面に下した垂線からの放射角が θ_i で、蒸着源からの距離が L_i ある位置における蒸着材料 i の蒸着膜厚である。）で近似したときの各蒸着材料の n_i 値が、全て $k \pm 0.5$ （但し、 k は 2～5 の定数）の範囲内になるように制御して蒸着する素子用薄膜層の成膜方法。

2. 定数 k が 2～3 である請求項 1 に記載の素子用薄膜層の成膜方法。
3. 定数 k が 2 である請求項 1 に記載の素子用薄膜層の成膜方法。
4. n_i 値の制御方法が、（a）蒸着源を保持するるつぼの形状を調整する方法、および（b）蒸着速度を調整する方法のうちの一以上である請求項 1～3 のいずれかに記載の素子用薄膜層の成膜方法。
5. 二以上の蒸着材料を順次蒸着させ、素子用薄膜層の積層体を形成する請求項 1～4 のいずれかに記載の素子用薄膜層の成膜方法。
6. 二以上の蒸着材料を同時に共蒸着させ、一の共蒸着膜を形成する請求項 1～4 のいずれかに記載の素子用薄膜層の成膜方法。
7. 蒸着を偏心回転蒸着法で行う請求項 1～6 のいずれかに記載の素子用薄膜層の成膜方法。

8. 請求項1～7のいずれかに記載の素子用薄膜層の成膜方法において、前記蒸着材料として有機エレクトロルミネッセンス素子の各層を構成する有機物を用い、有機エレクトロルミネッセンス素子の有機層を形成する素子用薄膜層の成膜方法。

9. 請求項6に記載の素子用薄膜層の成膜方法において、蒸着材料が発光層のホスト材と発光層のドーパント材であり、これらを共蒸着させて有機エレクトロルミネッセンス素子の発光層を形成する素子用薄膜層の成膜方法。

10. 請求項8に記載の素子用薄膜層の成膜方法によって形成された有機層を備える有機エレクトロルミネッセンス素子。

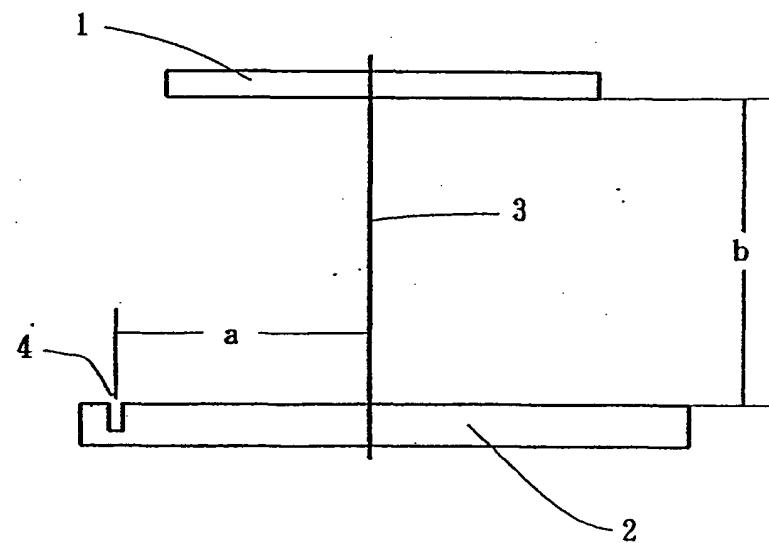
11. 請求項9に記載の素子用薄膜層の成膜方法によって形成された発光層を備える有機エレクトロルミネッセンス素子。

12. 同一素子内におけるCIE発光色度X座標のバラツキが、0.005／250mm以下であり、Y座標のバラツキが0.02／250mm以下である請求項10又は11に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

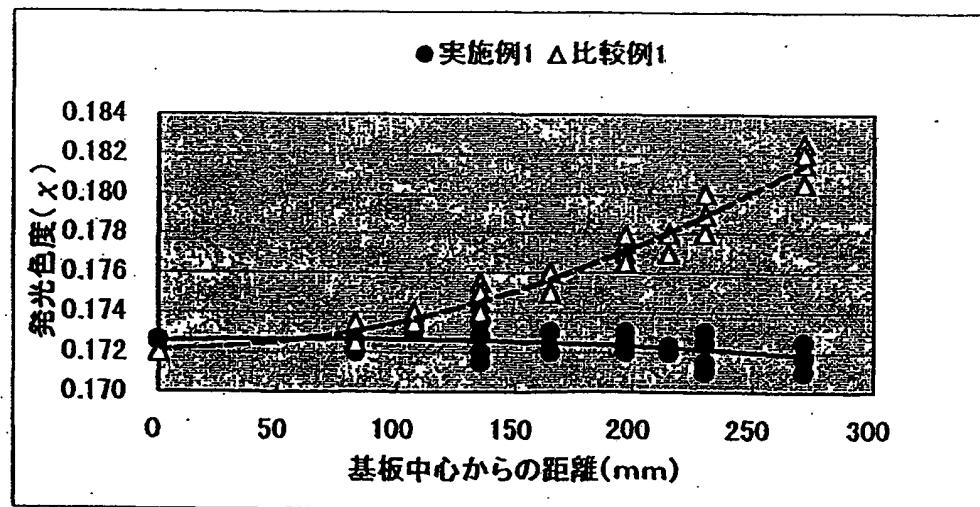
13. 同一素子内における電力変換効率のバラツキが、15%／250mm以下である請求項10～12のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

1 / 2

第1図

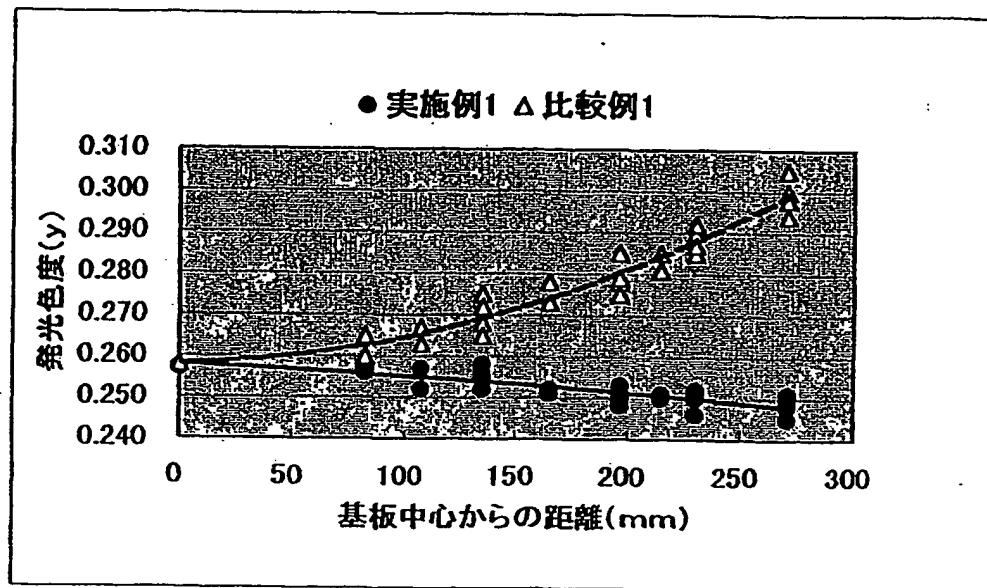


第2図

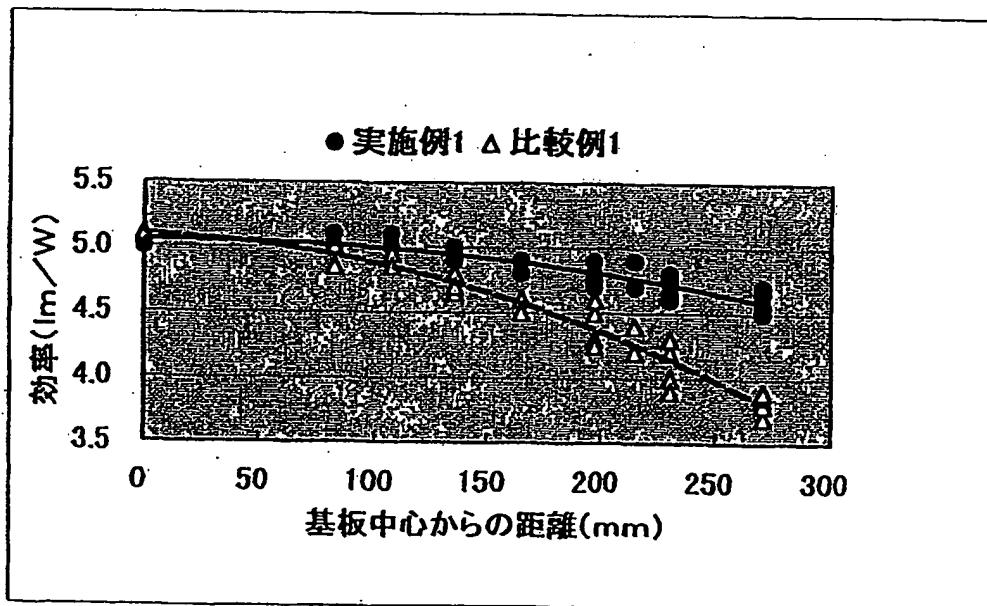


2 / 2

第3図



第4図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/02455

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.C1⁷ C23C14/24, 14/12, H05B33/10, 33/14, C09K11/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.C1⁷ C23C14/00-14/58, H05B33/10, 33/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
 Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
 JOIS [vapor deposition* (relational expression+cosine)] (in Japanese)
 WPI/L [C23C-014/24 and (C23C-014/54 or H05B-033/10 or H05B-033/14)]

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US, 6142097, A (Nikon Corporation), 07 November, 2000 (07.11.00), Claims; Figs. 1, 6 & JP, 11-200017, A Claims; Figs. 1, 6	1-13
A	JP, 11-200022, A (Kao Corporation), 27 July, 1999 (27.07.99), Claim 1; Par. No. [0010]; Fig. 1 (Family: none)	1-13
A	JP, 11-106901, A (Nikon Corporation), 20 April, 1999 (20.04.99), entire description; Figs. 1, 2 (Family: none)	1-13
A	JP, 10-330917, A (Ulvac Japan Ltd.), 15 December, 1998 (15.12.98), Par. Nos. [0001] to [0013], [0021] to [0022]; Figs. 1, 3 (Family: none)	1-13

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A"	document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"B"	earlier document but published on or after the international filing date
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&"	document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 19 June, 2001 (19.06.01)	Date of mailing of the international search report 26 June, 2001 (26.06.01)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/02455

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 6-93426, A (Hitachi, Ltd.), 05 April, 1994 (05.04.94), entire description; Fig. 2 (Family: none)	1-13
PA	JP, 2000-160328, A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 13 June, 2000 (13.06.00), entire description; Fig. 2 (Family: none)	1-13

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. Cl' C23C14/24, 14/12
H05B33/10, 33/14
C09K11/06

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. Cl' C23C14/00-14/58
H05B33/10, 33/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2001年
日本国登録実用新案公報 1994-2001年
日本国実用新案登録公報 1996-2001年

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

JOIS [蒸着* (関係式+余弦)]
WPI/L [C23C-014/24 and (C23C-014/54 or H05B-033/10 or H05B-033/14)]

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	US, 6142097, A (Nikon Corporation) 07. 11月. 2000 (07. 11. 00) Claims, Fig. 1, Fig. 6& JP, 11-200017, A 特許請求の範囲, 図1, 図6	1-13
A	JP, 11-200022, A (花王株式会社) 27. 7月. 1999 (27. 07. 99) 請求項1, 段落番号10, 図1 (ファミリーなし)	1-13

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

19. 06. 01

国際調査報告の発送日

26.06.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官(権限のある職員)

瀬良 慎機

4G 9046



電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C(続き)	関連すると認められる文献	関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
A	JP, 11-106901, A (株式会社ニコン) 20. 4月. 1999 (20. 04. 99) 明細書全文, 図1, 2 (ファミリーなし)	1-13
A	JP, 10-330917, A (日本真空技術株式会社) 15. 12月. 1998 (15. 12. 98) 段落番号1-13, 21-22, 図1, 3 (ファミリーなし)	1-13
A	JP, 6-93426, A (株式会社日立製作所) 5. 4月. 1994 (05. 04. 94) 明細書全文, 図2 (ファミリーなし)	1-13
PA	JP, 2000-160328, A (出光興産株式会社) 13. 6月. 2000 (13. 06. 00) 明細書全文, 図2 (ファミリーなし)	1-13

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

訂正版

(19)世界知的所有権機関
国際事務局(43)国際公開日
2001年10月25日 (25.10.2001)

PCT

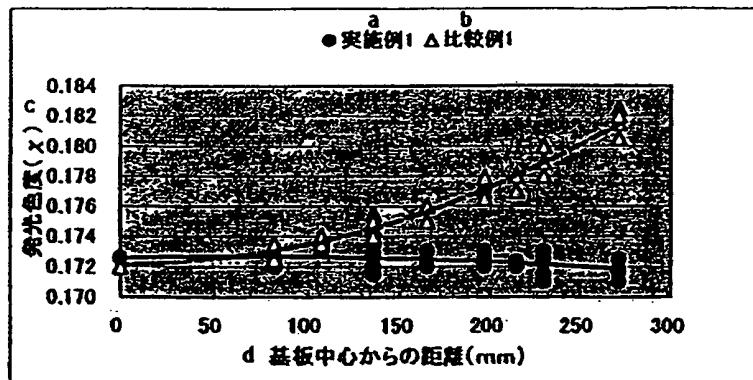
(10)国際公開番号
WO 01/79581 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C23C 14/24, 100-8321 東京都千代田区丸の内三丁目1番1号 Tokyo (JP).
14/12, H05B 33/10, 33/14, C09K 11/06
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/02455 (72) 発明者: および
(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 東海林弘 (TOKAILIN, Hiroshi) [JP/JP]. 長崎義和 (NAGASAKI, Yoshikazu) [JP/JP]; 〒299-0293 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 Chiba (JP).
- (22) 国際出願日: 2001年3月27日 (27.03.2001)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (74) 代理人: 渡辺喜平 (WATANABE, Kihei); 〒101-0041 東京都千代田区神田須田町一丁目32番 第一NSビル5階 Tokyo (JP).
- (30) 優先権データ:
特願2000-94449 2000年3月30日 (30.03.2000) JP (81) 指定国(国内): CN, IN, KR, US.
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 出光興産株式会社 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒 (84) 指定国(広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR FORMING THIN-FILM LAYER FOR DEVICE AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE DEVICE

(54) 発明の名称: 素子用薄膜層の成膜方法及び有機エレクトロルミネッセンス素子



a...WORKING EXAMPLE 1

b...EXAMPLE FOR COMPARISON 1

c...CHROMATICITY OF LUMINESCENCE (χ)

d...DISTANCE FROM CENTER OF SUBSTRATE (mm)

AI
WO 01/79581

(57) Abstract: A method for forming one or more thin films on a substrate by vacuum-evaporating two or more materials, wherein the relationship between the position on the substrate and the film thicknesses with respect to material i is approximated by the following formula (1): $D_i/D_{0i} \propto (L_0/L_i)^2 \cos^2 \theta_i$, (where L_0 is the vertical distance from the evaporation source to the surface of the substrate, D_{0i} is the film thickness of the material i at the intersection of a perpendicular from the evaporation source to the surface and the surface of the substrate, and D_i is the film thickness of the material i at the point where the angle of radiation from the perpendicular from the evaporation source to the surface of the substrate is θ_i , and the distance from the evaporation source is L_i). The ni of each material of the above relationship is so controlled as to lie in the range of $k \pm 0.5$ (where k is a constant from 2 to 5), and therefore a homogeneous device thin-film can be formed even on a large-screen substrate.

[続葉有]



添付公開書類:

— 國際調査報告書

(48) この訂正版の公開日: 2002年2月14日

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(15) 訂正情報:

PCTガゼットセクションIIのNo.07/2002(2002年2月
14日)を参照

(57) 要約:

本発明は、二以上の材料を真空蒸着し、基板上に一又は二以上の薄膜を形成する方法において、材料*i*について基板上の位置と膜厚との関係を式(1)

$$D_i / D_{0i} \propto (L_0 / L_i)^n \cos^{n+1} \theta_i \dots (1)$$

(L_0 : 蒸着源から基板面への垂直距離、 D_{0i} : 蒸着源から基板面への垂線と基板面との交点における材料*i*の膜厚、 D_i : 蒸発源から基板面への垂線からの放射角が θ_i 、蒸発源からの距離が L_i の位置での材料*i*の膜厚)で近似した各材料の*n*値が全て $k \pm 0.5$ ($k: 2 \sim 5$ の定数)の範囲内に制御して大画面基板に均質素子薄膜が形成できる方法である。

THIS PAGE BLANK (USP 10)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)